

T 37687 számú,

**Polimerek degradációjának mértékét és mechanizmusát meghatározó tényezők,
valamint a stabilizálás egyes kérdéseinek vizsgálata**

című kutatás szakmai beszámolója

Témavezető: Földes Enikő

1. Bevezetés, a kutatás célja

A poliolefinek (polietilén, polipropilén) a legszélesebb körben alkalmazott műanyagok, amit az indokol, hogy olcsók, kiváló tulajdonságokkal rendelkeznek, továbbá kombinálhatók más polimerekkel. A feldolgozás és az alkalmazás során azonban degradálódnak, ezért a tulajdonságaik megőrzéséhez stabilizáló hatású adalékokkal keverik. A polimer degradációja során lejátszódó kémiai reakciókat számos tényező befolyásolja, mint pl.: a reaktorban előállított polimer por hibahelyeinek típusa és mennyisége (telítetlen és oxigéntartalmú csoportok), az elágazások száma, a feldolgozási és alkalmazási körülmények, az alkalmazott adalékok típusa és mennyisége. A polimer jellemzőinek változása alapján igen nehéz meghatározni az egyes tényezők hatását, mivel a makromolekula szerkezetének kismértékű változása már jelentősen módosíthatja a polimerből előállított termék tulajdonságait.

A kutatás célja az volt, hogy összefüggést határozzunk meg a polimer (elsősorban polietilén) előállítási körülményei, a por szerkezete, a feldolgozás során lejátszódó kémiai reakciók, a feldolgozott polimer szerkezete és tulajdonságai, valamint a stabilizátorok típusa és hatékonysága között. A kitűzött cél eléréséhez új vizsgálati eljárások kidolgozására is szükség volt.

A kísérleteket a Tiszai Vegyi Kombinát polimer alapanyaggyártóval és a Clariant adalékgyártóval együttműködésben végeztük, akik biztosították számunkra a mintákat, továbbá kiegészítő vizsgálatokkal járultak hozzá a munkához. A hármas együttműködés további előnye, hogy a kutatás során feltárt általános érvényű összefüggések közvetlenül felhasználhatók a gyártmányfejlesztésben.

A kutatás eredményeit konferenciákon és nemzetközi folyóiratokban folyamatosan publikáltuk. A kísérleti munka legutolsó szakaszában, valamint a folyamatban lévő kísérletek során elért eredményeket nemzetközi konferenciákon és több közleményben, nemzetközi folyóiratokban kívánjuk ismertetni.

2. Méréstechnikai fejlesztések

A reaktorból kikerülő polimer por kémiai szerkezete már az első feldolgozási műveletben jelentős változást szenved. A változás mértékének meghatározásához Fourier transzformációs infravörös (FT-IR) spektroszkópiás módszert dolgoztunk ki [1,2]. Különböző polimerizációs eljárással előállított etilén homopolimerek és etilén/1-hexén kopolimerek funkciós csoportjait vizsgáltuk FT-IR spektroszkópiával transzmissziós (fólia minták) és diffúz reflexiós (DRIFT; por minták) módban [1]. A DRIFT spektrumok mennyiségi értékelését az nehezíti, hogy a sávok intenzitását az abszorpciós tényező mellett a reflexiós tényező is befolyásolja, ami jelentősen függ a vizsgált por szemcseméretétől, szemcseméret-eloszlásától és a felület egyenetlenségeitől. A DRIFT spektrumok kalibrálásához a fólia minták abszorpciós spektrumait összehasonlítottuk a fóliából darált por DRIFT módszerrel mért spektrumával a kiválasztott funkciós csoportokhoz tartozó sávok intenzitásának összevetésével. Belső standard módszert alkalmaztunk, azaz kiválasztottuk azokat a sávokat, amelyeket vonatkoztatási alapnak használtunk a funkciós csoportok mennyiségi meghatározásához. Az eredmények azt bizonyították, hogy a belső standard módszerrel kiküszöbölhető a polimer por egyenetlenségétől származó szórás tényező különbség. Kétszer logaritmikus skálán lineáris összefüggést állapítottunk meg a transzmissziós és reflexiós technikákkal mért relatív intenzitások között, ami lehetővé tette a polimer por funkciós csoportjainak mennyiségi meghatározását.

A funkciós csoportok (telítetlen, metil) koncentrációját a szakirodalomban publikált extinkciós tényezők felhasználásával számoltunk. A további munka során a telítetlen csoportok (vinil, vinilidén, *transz*-vinilén) elnyeléséhez tartozó állandókat ^1H NMR spektroszkópiával ellenőriztünk és módosítottunk. A metil csoport elnyeléséhez tartozó extinkciós koefficiens ^{13}C NMR segítségével határoztuk meg. A szakirodalomból kiindulva kísérleteket végeztünk ^{13}C NMR-el a polietilénben feldolgozás során kialakuló hosszúláncú elágazások mennyiségi meghatározására. A vizsgálatokat azzal zártuk le, hogy a jelenlegi NMR technikák nem elég érzékenyek olyan kismennyiségű hosszúláncú elágazás kvantitatív meghatározására, amely már jelentősen befolyásolja a polietilénből előállított fólia szilárdságát.

FT-IR módszert dolgoztunk ki a különböző kémiai szerkezetű foszforstabilizátorok (foszfit, foszfonit és foszfin) oxidációjának mennyiségi elemzésére

[3]. Meghatároztuk az egyes adalékokra jellemző P(III)-O-C, ill. P(III)-C elnyelési sávokat. Oldószeres kalibrációval megmértük a kiválasztott sávok extinkciós koefficiensét. A polimerhez kevert stabilizátor oxidációját extrakció nélkül a fólia vizsgálatával határoztuk meg a háromértékű foszforcsoport elnyelési intenzitásának változásából.

A fenolos antioxidáns oxidációjának meghatározására extrakciós/kromatográfiás módszert dolgoztunk ki [4-6]. A polimerből oldószerrel kiextrahált adalék és átalakulási termékei mennyiségét folyadékkromatográfiával (HPLC) mértük. Az átalakulási termékek azonosítására HPLC-MS végeztük.

Az antioxidánsok hidrolitikus stabilitásának elemzésére kísérleteket végeztünk a polimerhez kevert fenolos antioxidánsok és a feldolgozás során képződött átalakulási termékeik enyhén savas közegben történő viselkedésének meghatározására. Eljárást dolgoztunk ki a polimerből a savas közegbe beoldódott anyagok (stabilizátor származékok) szilárdfázisú extrakcióval (SPE) történő elválasztására és analízisére MS-HPLC kromatográfiával.

3. Összefüggés a polimerizációs körülmények és a polietilén jellemzői között

A polietilénben található gyenge helyek típusa és mennyisége határozza meg a polimer feldolgozása során lejátszódó kémiai reakciók irányát és sebességét. A polimer lánc szerkezete, ill. a gyenge helyek hatását a kiindulási por jellemzőinek változásán keresztül vizsgáltuk.

Kísérleti reaktorban különböző 1-hexén tartalmú etilén kopolimereket állítottunk elő Phillips katalizátorral azonos polimerizációs körülmények között [7,8]. Meghatároztuk a polimer kémiai (molekulatömeg, funkciós csoportok koncentrációja), fizikai (sűrűség, kristályosság), termikus (olvadás és kristályosodás) és reológiai (folyási index) jellemzőit. A polimer 1-hexén tartalmának változásával változott a rövidláncú elágazások száma, valamint a vinilidén és a *transz*-vinilén csoportok koncentrációja, míg a láncvégi vinil csoportok koncentrációja azonos maradt. Megállapítottuk, hogy a polimer por fizikai és termikus jellemzőit a láncszerkezet határozza meg. Az elágazások számának növekedésével csökken az olvadási hőmérséklet és a kristályosság. A polimer feldolgozása során lejátszódó kémiai reakciók hatására megváltozik a láncszerkezet, hosszúláncú elágazások alakulnak ki. Az

eredményekből arra következtettünk, hogy a feldolgozás során a vinil csoport reakcióképesebb, mint a két másik telítetlen csoport, ill. a tercier szénatom. Megállapítottuk azt is, hogy a polimer stabilitását egyéb tényezők is befolyásolják, feltehetően oxigéntartalmú funkciós csoportok.

Ezt a feltételezést megerősítette egy további kísérlet sorozat, amelyben Phillips katalizátorral ipari reaktorban azonos körülmények között előállított etilén/1-hexén kopolimer minták feldolgozási stabilitását hasonlítottuk össze [9]. A polimer többszöri extrúzió hatására bekövetkező tulajdonságváltozását összehasonlítottuk a polimer por jellemzőivel. A kísérletek igazolták, hogy a polimer láncba az előállítás során beépülő oxigéntartalmú funkciós csoportok (peroxi, hidroperoxi, karbonil) jelentős mértékben befolyásolják a feldolgozás során lejátszódó kémiai reakciók irányát. A láncnövekedési folyamatok mellett megnő a lánc-tördelődési reakciók aránya, nő a kémiai reakciókban résztvevő telítetlen csoportok mennyisége és a polimer oxidációjának sebessége.

Különböző katalizátorral (Phillips, Ziegler, metallocén) előállított etilén homo- és kopolimerek jellemzőit és feldolgozási stabilitását hasonlítottuk össze többszöri extrúziós kísérletekkel [3,10-15]. A kémiai, fizikai és reológiai tulajdonságok, a maradék stabilitás, valamint a polimerből gyártott fóliák szilárdságváltozásából az alábbi összefüggéseket határoztuk meg:

- A kutatási eredmények megerősítették, hogy a feldolgozás során kiemelt szerepe van a vinil csoportok kémiai reakcióinak a közepes és nagysűrűségű polietilén degradációjában. Nagy vinil koncentráció esetén (~1 vinil/ 1000C; Phillips típus) a vinil csoportok reakcióiban elsősorban a rekombinációs folyamatok dominálnak, ami hosszúláncú elágazások kialakulását, végső soron kémiai térhálósodást eredményez. Kis vinil tartalmaknál (~0,1 vinil/1000C; metallocén és Ziegler típus) a lánc-tördelődési folyamatok száma lényegesen nagyobb, és a hőmérséklet növelésével egyre meghatározóbbá válnak a láncnövekedési folyamatok mellett. Magas hőmérsékleten a lánc-tördelődési folyamatok dominálnak, ami a viszkozitás csökkenését eredményezi.
- A polimer por első feldolgozása során a vinil csoportok száma csökken, vagy nő, a polimer típusától függően. Míg a nagy vinil tartalmú Phillips típusú polietilénben fogynak a vinil csoportok, a kis vinil tartalmú metallocén polietilénben nőnek. A további feldolgozási műveletekben minden esetben csökken a vinil csoportok

száma, amit a *transz*-vinilén csoportok koncentrációjának növekedése kísér. A polimer elszíneződése közvetlenül összefügg a *transz*-vinilén csoportok számával, ami szintén alátámasztja, hogy a polimer tulajdonságainak változása elsősorban a vinil csoportok reakcióinak a következménye.

- A különböző módszerrel meghatározott reológiai jellemzők összefüggenek, és a fólia szilárdsága szoros kapcsolatban áll a polimer jellemzőivel. A folyásindex-, dinamikus viszkozitás- és kúszásméréssel mért reológiai jellemzők és a fólia szilárdsága közötti összefüggés változik a polimer típusával. A nagyobb molekulatömegű és szélesebb molekulatömeg-eloszlású Ziegler katalizátorral polimerizált HDPE fólia szilárdsága érzékenyebben reagál a reológiai jellemzők változására, mint a keskenyebb molekulatömeg-eloszlású Phillips típusú MDPE-é.
- A szakirodalom szerint a fólia keresztirányú Elmendorf tépőszilárdságát elsősorban a hosszúláncú elágazások befolyásolják. Megállapítottuk, hogy a keresztirányú tépőszilárdságot az ömledék állapotú polimer kúszási deformálhatóságának viszkózus és elasztikus komponens aránya határozza meg a polietilén típusától függetlenül. A deformálhatóság viszkózus komponensének növekedésével nő a keresztirányú Elmendorf tépőszilárdság. A kémiai térhálók megjelenésével a deformálhatóság viszkózus komponense 70 % alá, a keresztirányú Elmendorf tépőszilárdság 50 g alá csökken. A hosszirányú Elmendorf tépőszilárdságot a hosszúláncú elágazások lényegesen kevésbé befolyásolják, mint a keresztirányú tépőszilárdságot. A hosszirányú tépőszilárdság elsősorban a molekulatömegtől függ: a számszerinti átlag molekulatömeg csökkenésével csökken a hosszirányú tépőszilárdság. A Dart ejtőszilárdság nő a polimer kristályosságának növekedésével, és csak igen kismértékben, vagy nem függ a hosszúláncú elágazásoktól. A kémiai térhálók kialakulása azonban jelentősen csökkenti a Dart ejtőszilárdságot.

A kutatás során elért eredmények nemcsak elméleti jelentőségűek, hanem gyakorlati szempontból is fontosak. A feltárt összefüggések lehetővé teszik, hogy az üzemi körülmények között gyártott polimer por jellemzőiből következtethessünk a termék várható tulajdonságaira, továbbá a granulátum tulajdonságaiból előre jelezhessük a fólia termékek különböző szilárdsági jellemzőit.

4. Poliolefinek degradációja alkalmazási körülmények között

Két különböző 1-hexén tartalmú, nagyüzemi gyártású polietilén por szobahőmérsékletű tárolásával tanulmányoztuk a gyenge helyek szerepét a polimer stabilitásában [16]. A polietilén porokat nyitott tartályokban tároltuk és kéthavonta meghatároztuk a kémiai szerkezetben és a tulajdonságokban bekövetkezett változásokat. Megállapítottuk, hogy a levegő oxigénjével való reakció eredményeként oxigéntartalmú funkciós csoportok épülnek be a polimer láncba. A reaktorból kikerülő polimer funkciós csoportjainak (telítetlen, metil) mennyisége megváltozik, a változás mértéke függ a csoportok kezdeti koncentrációjától. A különböző ideig tárolt porokat stabilizátor nélkül, valamint fenolos antioxidánssal stabilizálva többszöri extrúciónak vetettük alá. Összehasonlítottuk a polimer tulajdonságainak (szín, folyóképesség, termikus jellemzők, termooxidatív stabilitás) változását a kémiai szerkezet módosulásával. Megállapítottuk, hogy a polimer por szerkezetében tárolás során bekövetkező változások jelentősen befolyásolják a feldolgozás során lejátszódó degradációs folyamatok sebességét és a termék tulajdonságait.

Különböző kristályosságú szindiotaktikus polipropilén UV fény hatására bekövetkező degradációját tanulmányoztuk [17]. Két hasonló molekulatömegű, de eltérő térszerkezetű és kristályosságú polimer kémiai, fizikai és szilárdsági tulajdonságait hasonlítottuk össze. Megállapítottuk, hogy a polimer kristályossága jelentősen befolyásolja a fénystabilitást és a tulajdonságok változását a besugárzási idő függvényében. A polimerből készített lemezek húzószilárdsága lineárisan csökken a láncba beépülő karbonil csoportok koncentrációjának növekedésével. A lényegi törésmunka mérése kevésbé alkalmas módszer a polimer mechanikai tulajdonságainak jellemzésére, mint a húzóvizsgálat, mivel a polimer degradációja a felületről befelé halad, heterogén fizikai és kémiai szerkezetet eredményezve.

5. Stabilizátorok hatékonyságát meghatározó tényezők

5.1. Közepes- és nagysűrűségű polietilén feldolgozási stabilizálása

Három különböző kémiai szerkezetű foszforszármazék (foszfit, foszfonit, foszfin szekunder antioxidánsok) hatékonyságát tanulmányoztuk azonos fenolos antioxidáns mellett metallocén és Phillips katalizátorokkal előállított lineáris közepes sűrűségű polietilénben (MDPE) [3,10-14]. A különböző antioxidánsokkal azonos mennyiségben

stabilizáltuk a polimereket, majd hat egymást követő degradatív extrúzióval vetettük alá. A kísérletek eredményeiből az alábbi következtetéseket vontuk le:

- A vinil csoportok koncentrációja nemcsak a polimer degradációjának mértékét és irányát befolyásolja, hanem a stabilizátorok hatékonyságát is. Azonos adalék kompozíció hatékonyabb a kevés vinil csoportot tartalmazó metallocén katalizátorral előállított polietilénben, mint a nagy viniltartalmú típusban, mivel lassabb a foszforvegyületek oxidációjának (fogyásának) sebessége.
- Az antioxidánsok hatékonyságát nemcsak a polimer kémiai szerkezete, hanem a foszfortartalmú stabilizátorok típusa is jelentősen befolyásolja. Az irodalomban található általános reakciósémától eltérően a háromértékű foszforvegyületek oxidációjának mechanizmusa és sebessége eltérő. Azonos polimerben a foszfonit oxidációja a leggyorsabb, míg a foszfiné a leglassabb.
- A három különböző kémiai szerkezetű foszforvegyület hatékonyságát összehasonlítva a foszfin bizonyult a leghatékonyabb ömledékstabilizátornak, míg a foszfit a legkevésbé hatékonynak.
- A fenolos antioxidáns kinoidális szerkezetű átalakulási termékeinek színező hatását csökkentik a foszfor vegyületek. A leghatékonyabb színstabilizátor a foszfonit, a legkevésbé hatékony a foszfit.

A további kísérletekben a három foszfortartalmú antioxidáns (foszfit, foszfonit, foszfin) hatásmechanizmusát önmagában, ill. azonos mennyiségű fenolos antioxidánssal társítva különböző koncentrációkban tanulmányoztuk Phillips típusú MDPE-ben többszöri degradatív extrúzióval [12,18-21]. Az egyes extrúziós lépcsők után mintát vettünk és fóliát készítettünk. Meghatároztuk az elreagált fenolos antioxidáns mennyiségét az első extrúzió után, ill. a foszforszármazékok oxidációját minden feldolgozási lépcsőt követően. Összehasonlítottuk a polimer tulajdonságainak (kémiai, fizikai, reológiai és szilárdsági) változását az antioxidánsok fogyásával. A kísérletek eredményeiből levont következtetések az alábbiak szerint foglalhatók össze:

- Az antioxidánsok átalakulásának mértéke a polimer por első extrúziója során a legnagyobb. A fenolos és foszfortartalmú antioxidánsok kombinálva lassabban oxidálódnak, mint amikor az egyes adalékokat önmagukban alkalmazzuk.
- A foszfortartalmú stabilizátorok hatékonyabban stabilizálják a polimert az első extrúzió során, mint a fenolos antioxidáns. A fenolos antioxidáns fontos szerepe a

további extrúziós lépésekben jelentkeznek, amikor a foszfor stabilizátorok elveszítik önmagukban a hatékonyságot, de megőrzik fenolos antioxidánssal társítva.

- A vinil csoportok reakcióit a foszfor stabilizátorok kémiai szerkezete jelentősen befolyásolja.
- A polimer legtöbb jellemzője (pl.: vinil tartalom, reológiai paraméterek, Dart ejtőszilárdság) csak a foszforstabilizátor teljes elfogyása után kezd jelentősebben megváltozni.
- A három foszforszármazék közül a foszfin a leghatékonyabb ömledékstabilizátor, már viszonylag kis koncentrációkban is. A foszfin és a foszfonit hatékonyan akadályozza a hosszúláncú elágazások kialakulását, míg a foszfit még nagy koncentrációk esetén sem hatékony ebből a szempontból.
- A vizsgált polimerben a foszfonit és a foszfin azonos színtabilizáló hatékonysággal rendelkezik. A várakozásoktól eltérően a foszfit nem javítja, hanem rontja a polimer színét.
- A polimer termooxidatív stabilitása lineárisan változik a maradék foszfortartalmú antioxidáns koncentrációjával. További összehasonlító vizsgálatok azt bizonyították, hogy a termooxidatív stabilitást a fenolos és foszfortartalmú antioxidánsok típusa és mennyisége együttesen határozza meg. A foszforstabilizátor hozzájárulása a fenolos antioxidáns hatékonyságához függ a fenolszármazék kémiai szerkezetétől.

5.2. Adalékok kölcsönhatásának szerepe a stabilitásban

Korábbi kutatásaink során megállapítottuk, hogy a fenolos antioxidáns hatékonysága változik az OH csoport védettségével. A két tercier butil csoporttal árnyékolt OH csoportot tartalmazó, ú.n. teljesen gátolt fenol stabilizáló hatékonysága lineárisan nő a koncentrációval. Az OH csoport mellett csak egy tercier butil csoportot tartalmazó, ú.n. félig gátolt fenolok és a nem gátolt fenolok hatékonysága és a koncentráció közötti összefüggés nem-lineáris. A jelen kutatásban FT-IR spektroszkópiával és termogravimetriás vizsgálatokkal bizonyítottuk, hogy a félig gátolt és nem gátolt fenolok esetén specifikus kölcsönhatás alakul ki a molekulák között, amelynek erőssége csökken a hőmérséklet növekedésével, de még magas hőmérsékleten (240 °C-on) sem válnak függetlenné az egyes molekulák [22]. A molekulák asszociációjával csökken a stabilizáló kémiai reakcióban résztvevő aktív OH csoportok

száma, ezért a stabilizátor koncentrációjának növekedésével telítési görbe szerint változik a polimer stabilitása. A félig gátolt fenolok nemcsak egymás között, hanem foszfonit típusú szekunder antioxidánssal is kölcsönhatnak mind alacsony, mind magas hőmérsékleteken. A foszfonit kiváló színstabilizáló hatékonysága azzal magyarázható, hogy kölcsönhatásba lép a fenolos antioxidáns kinoidális átalakulási termékeivel és megváltoztatja az elektroneloszlást. Ugyancsak az adalékok kölcsönhatásának a következménye, hogy a termooxidatív stabilitás hőmérsékletfüggése csak olyan stabilizátorok esetén írható le Arrhenius egyenlettel, melyek sem egymás között, sem más típusú adalékkal nem asszociálódnak.

5.3. Stabilizátorok hatékonysága nedves közegben

A vízzel érintkező polietilén csövek stabilizátorainak sorsa egyelőre nem ismert, bár ennek a kérdésnek jelentős egészségügyi és környezetvédelmi vonatkozásai vannak. A kutatás keretében meghatároztuk néhány gyakran alkalmazott fenolos antioxidáns hidrolitikus stabilitását és megállapítottuk, hogy az a stabilizátor szerkezetétől nagymértékben függ [6,23]. A csövekben leggyakrabban alkalmazott antioxidánsok hidrolitikus stabilitása kicsi, aminek a gyakorlati következményei beláthatatlanok. A kutatás keretében négy különböző kémiai szerkezetű gátolt fenolt tanulmányoztunk. Célunk a stabilizátor átalakulási termékeinek azonosítása és a lejátszódó reakciók meghatározása volt. Modell kísérletekkel vizsgáltuk a stabilizátorok hidrolízisét és a hidrolízis során képződő anyagok típusát és mennyiségét.

Nagysűrűségű polietilénből gyártott csövekben vizsgáltuk az antioxidánsok feldolgozási hatékonyságát, továbbá a meleg víz (termikus és hidrolitikus) hatását a polimer jellemzőire és az adalékok átalakulási reakcióira [24,25]. Megállapítottuk, hogy 80 °C hőmérsékletű víz jelenlétében a degradációs folyamatok sebessége igen alacsony. Ezért a kísérletek jelenleg is folyamatban vannak.

Kísérletsorozatot indítottunk annak meghatározására, hogy az enyhén savas közeg hogyan befolyásolja a fenolos antioxidánsok hidrolitikus stabilitását. Különböző kémiai szerkezetű fenolos antioxidánsokkal stabilizált Phillips típusú MDPE mintákat savas közegben áztattunk 80 °C-on 24 hónapig. Időközönként mintát vettünk a polimerből és az áztató közegből. Tanulmányoztuk a polimer kémiai, fizikai, reológiai és szilárdsági jellemzőinek változását a tárolási idő függvényében. Az áztató folyadékból szilárdfázisú

extrakcióval elválasztottuk a kioldott anyagokat (adalékok és átalakulási termékek), majd HPLC-MS módszerrel analizáltuk. A tárolási kísérletek időigénye miatt az analízisek jelenleg is folyamatban vannak.

6. A kutatási eredmények gyakorlati hasznosíthatósága

A kutatás során feltárt általános összefüggések nemcsak elméleti jelentőségűek, hanem közvetlenül alkalmazhatók a lineáris polietilénből készült termékek feldolgozási és alkalmazási stabilitásának biztosításához. Lehetővé teszik, hogy a polimer tulajdonságaiból következtethessünk a késztermékek szilárdsági jellemzőire. Az antioxidánsok hatékonyságára levont következtetések hozzásegítenek optimális adalékreceptúrák kidolgozásához.

7. A kutatás további eredményei

A kutatásban egyetemi hallgatók is részt vettek. Munkájuk eredményeként kiemelt I. díjat [10] és II. helyezést [19] nyert TDK dolgozatok, valamint diplomamunkák [7,11,18,24] születtek. További eredmény, hogy a témavezető akadémiai doktori pályázatot [26] nyújtott be 2005. szeptemberben az MTA-hoz. A dolgozat témája szorosan kapcsolódik a jelenlegi kutatáshoz és tartalmazza a legújabb eredményeket.

A kutatómunka eredményeiről megjelent közlemények, előadások, dolgozatok

1. E. Földes, Z. Szabó, Á. Janecska, G. Nagy, B. Pukánszky: Quantitative analysis of functional groups in HDPE powder by DRIFT spectroscopy, *Macromol. Symp.*, **202**, 97-115 (2003).
2. Szabó Z., Földes E.: Feldolgozatlan polietilén porok molekulaszervezeti inhomogenitásának és degradációjának infravörös spektroszkópiai vizsgálata, Vegyészkonferencia 2004, Balatonföldvár, 2004. június 30.-július 2. (konferencia kiadvány)
3. E. Földes, E. Maloschik, I. Kriston, P. Staniek, B. Pukánszky: Efficiency and mechanism of phosphorous antioxidants in Phillips type polyethylene, *Polym. Degrad. Stabil.*, **91**, 479-487 (2006).
4. Nagy K., Vékey K., Kiss Cs., Epacher E., Pukánszky B.: UV/VIS és tömegspektrometriás detektálás összehasonlítása HPLC esetén, Elválasztástudományi Ankét 2002, Budapest, 2002. május 7. (előadás)

5. Nagy K., Vékey K., Kiss Cs., Epacher E., Pukánszky B.: Kémiai modellreakció sorozatok HPLC-UV/VIS-MS, illetve MS/MS vizsgálata, 45. Magyar Spektrokémiai Vándorgyűlés, Siófok, 2002, Előadások összefoglalói pp. 149-150.
6. K. Nagy, E. Epacher, P. Staniek, B. Pukánszky: Hydrolytic stability of phenolic antioxidants and its effect on their performance in high-density polyethylene, *Polym. Degrad. Stabil.*, 82, 211-219 (2003).
7. Hidi B.: Gyenge helyek szerepe a polietilén degradációjában, diplomamunka, BMGE, Műanyag- és Gumiipari Tanszék, 2002.
8. E. Pock, Cs. Kiss, Á. Janecska, E. Epacher, B. Pukánszky: Effect of chain structure on the processing stability of high-density polyethylene, *Polym. Degrad. Stabil.*, 85, 1015-1021 (2004).
9. E. Földes, Á. Orbán-Mester, Á. Janecska, G. Nagy, B. Pukánszky: Changes in the properties of Phillips type HDPE as an effect of processing, MoDeSt 2002 Conference, Budapest, 2002 – CD konferencia kiadvány, Poster F13
10. Maloschik E.: Stabilizátorok hatékonyságának összehasonlítása metallocén polietilénben, TDK dolgozat, BMGE, Műanyag- és Gumiipari Tanszék, 2002.
11. Maloschik E.: Foszfortartalmú stabilizátorok hatékonyságának összehasonlítása nagysűrűségű polietilénben,
 – diplomamunka, BMGE Műanyag- és Gumiipari Tanszék, 2003
 – Műanyag Kollokvium 2003, Balatonföldvár, 2003. június 12.-13.
12. E. Maloschik, E. Földes, Á. Janecska, G. Nagy, B. Pukánszky: Comparison of the efficiency of phosphorous stabilizers in metallocene polyethylene, 42st Microsymposium in Macromolecules Degradation, Stabilization and Recycling of Polymers, Prague, 14-17 July 2003.
13. Á. Ábrányi, A. Papp, G. Nagy, Á. Orbán, E. Földes, P. Staniek, B. Pukánszky: Stabilization of PE with Phosphorous Antioxidants; Comparison, 26th Meeting of Polymer Degradation Discussion Group, Brighton, UK, August 31-September 2, 2005.
14. Á. Ábrányi, E. Földes, Á. Orbán, G. Nagy, P. Staniek, B. Pukánszky: Effect of long chain branching on the properties of Phillips MDPE, publikálásra
15. Á. Ábrányi, E. Földes, Á. Orbán, G. Nagy, P. Staniek, B. Pukánszky: Comparison of the rheological and mechanical properties of Phillips and Ziegler type polyethylenes, publikálásra
16. E. Pető, B. Hidi, E. Epacher, B. Pukánszky: Controlled degradation of HDPE; Effect on structure and properties, Polymeric Materials 2002 Conf., Halle/Saale, 2002, p. PS D4 120.
17. T. Bárány, E. Földes, T. Czigány, J. Karger-Kocsis: Effect of UV ageing on the tensile and fracture mechanical response of syndiotactic polypropylenes of various crystallinity, *J. Appl. Polym. Sci.*, 91, 3462-3469 (2004).
18. Papp A.: Foszfortartalmú szekunder antioxidánsok hatásmechanizmusának vizsgálata Phillips MDPE-ben, diplomamunka, BMGE, Műanyag- és Gumiipari Tanszék, 2005.

19. Kriston I.: Stabilizátorok reakciómechanizmusának tanulmányozása Phillips típusú polietilénben, TDK dolgozat, BMGE, Műanyag- és Gumiipari Tanszék, 2005.
20. I. Kriston, E. Földes, Á. Orbán, G. Nagy, P. Staniek, B. Pukánszky: Comparison of the processing stabilization efficiency of phenolic and phosphorous antioxidants, as well as their combination in Phillips type MDPE, publikálásra
21. I. Kriston, E. Földes, Á. Orbán, G. Nagy, P. Staniek, B. Pukánszky: Effect of the reactions of antioxidants during processing on the properties of linear polyethylene, publikálásra
22. E. Földes: Specific interaction of antioxidants determined by FT-IR spectroscopy and thermogravimetry, publikálásra
23. Epacher E., Nagy K., Malík J., Staniek P., Pukánszky B.: Fenolos antioxidánsok hidrolitikus stabilitásának vizsgálata, MKE Műanyag Kollokvium, Balatonföldvár, 2003, p.5.
24. Kiss O.: Polietilén csövek stabilizálása, stabilitása, diplomamunka, BMGE, Műanyag- és Gumiipari Tanszék, 2002.
25. E. Epacher, B. Pukánszky: Stabilization of Polyolefin Pipes, PetroChina Research Institute, Lanzhou, China, August 19, 2004.
26. Földes E.: Fizikai tényezők szerepe a polimerek adalékanyagainak hatékonyságában, akadémiai doktori értekezés, MTA KK AKI, Budapest, 2005.